#### ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE Bureau international



# DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVE

(51) Classification internationale des brevets 6:

C10G 11/18

A1

(11) Numéro de publication internationale:

WO 98/1.

(43) Date de publication internationale:

26 mars 1998 (26.03..

- PCT/FR97/01627 (21) Numéro de la demande internationale:
- 16 septembre 1997 (16.09.97) (22) Date de dépôt international:
- (30) Données relatives à la priorité: 96/11369

18 septembre 1996 (18.09.96) FR

- (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): TOTAL RAFFINAGE DISTRIBUTION S.A. [FR/FR], Tour Total, 24, cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR).
- (72) Inventeurs; et
- (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): FERSING, Marc [FR/US]; 425 N. Luce Road, Alma, MI 48801 (US). DEL POZO, Mariano [FR/FR]; 43, rue Jules Siegfried, F-76600 Le Havre (FR). GAUTHIER, Thierry [FR/FR]; 4, domaine de la Côte, F-69530 Brignais (FR).
- (74) Mandataire: JOLLY, Jean-Pierre; Cabinet Jolly, 54, rue de Clichy, F-75009 Paris (FR).

(81) Etats désignés: CA, CN, ID, JP, KR, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC. NL, PT, SE).

#### Publiée

Avec rapport de recherche internationale.

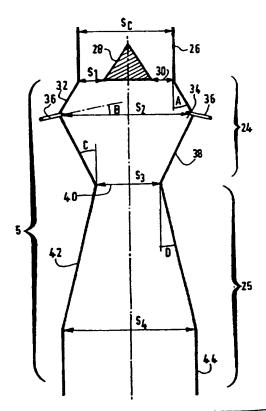
- (54) Title: METHOD AND DEVICE FOR FLUID CATALYTIC CRACKING OF HYDROCARBON FEEDSTOCK
- (54) Titre: PROCEDE ET DISPOSITIF DE CRAQUAGE CATALYTIQUE EN LIT FLUIDISE D'UNE CHARGE D'HYDROCARBURES

#### (57) Abstract

The invention concerns a method for fluid catalytic cracking of hydrocarbons. A considerable part of the hydrocarbons is pulverised and contacted with the catalyst in a specific contacting zone, which consists: of a mixing chamber of maximum cross-section S2, fed in its upper part with hot regenerated catalyst, through an orifice defining a cross-section S<sub>1</sub> for the passage of the catalyst; and a reaction zone with descending flux, in which the solid/gas mixture coming from the mixing chamber flows through an intermediate orifice of cross-section S3 located in the lower part of said chamber, the ratios S2/S1 and S2/S3 being between 1.5 and 8.

#### (57) Abrégé

L'invention concerne un procédé de craquage catalytique d'hydrocarbures. Selon l'invention une partie substantielle des hydrocarbures est pulvérisée et mise en contact avec le catalyseur dans une zone de mise en contact spécifique, qui est constituée: d'une chambre de mélange de section maximale S2, alimentée à sa partie supérieure en catalyseur régénéré chaud, par un orifice supérieur définissant une section de passage du catalyseur S<sub>1</sub>; et d'une zone réactionnelle à flux descendant, dans laquelle le mélange solide gaz issu de la chambre de mélange se déverse par un orifice intermédiaire de section S3 situé à la partie inférieure de ladite chambre, les rapports S<sub>2</sub>/S<sub>1</sub> et S<sub>2</sub>/S<sub>3</sub> étant compris entre 1,5 et 8.



### UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	<b>DC</b>	_				
AM	Arménie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AT		Fi	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaidjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave	TM	Turkménistan
BF	Burkina I'aso	GR	Grèce		de Macédoine	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	ML	Mali	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	1E	Irlande	MN	Mongolie	ÜA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MR	Manritanie	UG	Ouganda
BY	Bélarus	<b>LS</b>	Islande	MW	Malawi	US	Brats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	MX	Mexique	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NE	Niger	VN	Vict Nam
CG	Conga	KE	Кепуа	NL	Pays-Bas	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NO	Norvège	zw	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire	NZ	Nouvelle-Zélande	2544	Zimbabwe
CM	Cameroun		démocratique de Corée	PL.	Pologne		
CN	Chine	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CU	Cuba	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
C7.	République tchèque	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
DE	Allemagne	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DK	Danemark	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
EE	Estonie	LR	Libéria	SG	Singapour		

10

15

20

25

30

35

PROCEDE ET DISPOSITIF DE CRAQUAGE CATALYTIQUE EN LIT FLUIDISE D'UNE CHARGE D'HYDROCARBURES

La présente invention concerne un procédé et un dispositif de craquage catalytique d'une charge d'hydrocarbures en lit descendant, mettant en oeuvre une zone améliorée de mise en contact entre la charge et le catalyseur.

On sait que, dans l'industrie pétrolière, le craquage catalytique en lit fluidisé (en anglais, "Fluid Catalytic Cracking", ou encore procédé "FCC") a pris une place de plus en plus importante dans le raffinage, car il permet d'adapter la constitution de pétroles bruts à la demande des marchés en produits raffiné.

Dans ces procédés, le craquage de la charge est réalisé en l'absence d'hydrogène, en phase gazeuse; la température de réaction est de l'ordre de 500°C et la pression généralement voisine de la pression atmosphérique. Au cours de la réaction de craquage, le catalyseur se recouvre de coke et de traces d'hydrocarbures lourds et la chaleur résultant de la combustion de ce coke, lors de l'opération de régénération en présence d'air ou d'oxygène, permet d'amener le catalyseur à la température désirée pour apporter les calories nécessaires à la réaction de craquage, après réinjection du catalyseur dans le réacteur.

Ces procédés FCC sont habituellement mis en oeuvre dans des réacteurs à flux ascendant, d'où le terme tiré de l'anglais de "réacteur en riser". Ce mode de fonctionnement présente cependant un certain nombre d'inconvénients: les particules de catalyseur du lit fluidisé sont en équilibre instable, car elles tendent, d'une part, à s'élever sous l'effet de l'ascension du gaz assurant la fluidisation et la vaporisation de la charge et, d'autre part, à descendre du fait de leur masse.

Il en résulte que le rapport C/O, entre le débit C de catalyseur et le débit O de charge à traiter est limité par

10

15

20

25

30

35

un maximum généralement compris entre 3 et 7, dans les réacteurs actuels, et habituellement voisin de 5.

De plus, dans les réacteurs à flux ascendant se produit une accumulation de particules au voisinage des parois du réacteur, avec pour conséquence un surcraquage des hydrocarbures à ce niveau, ce qui se traduit par la formation de coke, d'hydrogène, de méthane et d'éthane, au lieu des produits à haut indice d'octane recherchés, tandis qu'au centre du réacteur, où moins de particules sont présentes, on obtient une conversion insuffisante de la charge.

Enfin, si les grains de catalyseur s'élèvent globalement dans le réacteur, certains d'entre eux peuvent localement redescendre au voisinage de la paroi, du fait de l'accumulation explicitée précédemment. Ce phénomène, connu sous l'appellation anglaise de "back-mixing" (rétromélange), se traduit lui aussi par une chute locale de la conversion, puisque les grains qui redescendent sont partiellement désactivés et ont moins d'effet sur la charge que les grains qui s'élèvent. Ce phénomène est d'autant plus gênant que le rapport C/O précédemment mentionné est plus faible.

Afin de pallier les inconvénients du riser, il a été proposé depuis fort longtemps d'utiliser des réacteurs à écoulement descendant de catalyseur, ou "downer" (voir à cet effet, par exemple, le brevet américain n° 2 420 558).

On sait, en effet, que la différence essentielle entre ces deux types de réacteurs réside dans le fait que la position relative du catalyseur et de la charge reste sensiblement la même tout au long du downer, étant donné que les phases vapeur et solide sont mises en mouvement sous l'effet de la gravité.

De ce fait, il y a absence de rétro-mélange, l'homogénéité radiale du catalyseur dans le réacteur est préservée et l'écoulement dans ce réacteur est du type piston. Ceci permet de conférer une bonne sélectivité à la réaction de craquage.

10

15

20

25

30

35

En outre, les temps de réaction semblent pouvoir être notablement réduits par rapport au riser et être sensiblement inférieurs à 1 seconde, et il paraît possible d'accroître librement le débit de catalyseur, qui n'a pas d'influence néfaste sur le déplacement des particules comme dans le cas du riser.

Toutefois, la mise en oeuvre d'un downer présente beaucoup de difficultés, ce qui a pour conséquence que personne n'a encore réellement pris le risque de passer industriellement de l'écoulement ascendant à l'écoulement descendant.

En effet, si le downer est censé permettre d'accéder à des temps de réaction très courts, il est techniquement très difficile d'effectuer le mélange, la vaporisation et la séparation d'hydrocarbures et de grains de catalyseur, lorsque ces opérations doivent être réalisées en une fraction de seconde avec des débits de l'ordre de 1500 tonnes/heure de catalyseur et de de 300 tonnes/heure d'hydrocarbures à point d'ébullition élevé.

Le downer présente, en particulier, un inconvénient lié au mélange initial entre catalyseur et charge: en effet, le catalyseur a tendance à tomber immédiatement sans reflux ni recirculation, ce qui présente un effet négatif sur le transfert initial de masse et de chaleur avec la charge.

Si les flux d'entrée de catalyseur et de charge étaient parfaitement réguliers, cet effet serait mineur. Toutefois, ce n'est pas le cas, et c'est pourquoi, dans un réacteur de craquage, le mélange solides-gaz est constitué par une alternance de zones riches en catalyseur, puis pauvres en catalyseur.

Dans un downer, il n'existe aucun mécanisme permettant à la charge de passer d'une zone à l'autre. De ce fait, la fraction d'hydrocarbures qui se trouve au contact d'une zone à faible densité de solides, y restera tout au long du réacteur et sera sujette à un craquage thermique insuffisant, dû à une désactivation prématurée du catalyseur. En revanche, les hydrocarbures présents dans une

10

15

20

25

30

35

zone à haute densité de solides, sont susceptibles de subir un surcraquage.

Afin d'optimiser à la fois le mélange charge-catalyseur et la qualité des réactions de craquage proprement dites, le brevet américain n° 5 468 369 propose un dispositif dans lequel la charge est pulvérisée, mise en contact avec le catalyseur puis partiellement craquée selon un écoulement ascendant. Ensuite, la direction du flux est inversée et le craquage est achevé selon un écoulement descendant.

Toutefois, ce dispositif apparaît difficile à réaliser sur un plan mécanique et il ne permet pas un mélange très performant dans le cas de gros débits de catalyseur. En effet, lorsque la direction du flux du mélange charge-catalyseur est inversée, le catalyseur a tendance à s'agglomérer au voisinage des parois du dispositif et se trouve donc isolé de la charge vaporisée.

L'invention a donc pour objet de concilier les avantages du flux ascendant, à savoir un mélange satisfaisant entre de gros débits de charge et de catalyseur, et du flux descendant, à savoir une bonne sélectivité des réactions de craquage proprement dites.

Dans le cadre de ses travaux, la Demanderesse a découvert qu'une conformation géométrique particulière de la zone de mise en contact entre le catalyseur et la charge, permet d'optimiser à la fois la qualité du mélange et des réactions de craquage.

La présente invention est donc relative à un procédé de craquage catalytique d'hydrocarbures, comprenant une phase de mise en contact des hydrocarbures et des particules d'un catalyseur, une phase de réaction de craquage en lit descendant, une phase de séparation du catalyseur désactivé et des hydrocarbures effluents, au moins une phase de strippage du catalyseur désactivé, puis une phase de régénération dudit catalyseur dans des conditions de combustion du coke porté par le catalyseur et, enfin, une phase de recyclage du catalyseur régénéré dans la zone d'alimentation,

ce procédé étant caractérisé en ce qu'une partie substantielle des hydrocarbures est pulvérisée et mise en contact avec le catalyseur dans une zone de mise en contact spécifique qui est constituée

5 - d'une chambre de mélange de section maximale  $S_2$ , alimentée à sa partie supérieure en catalyseur régénéré chaud par un orifice supérieur définissant une section de passage du catalyseur  $S_1$ ,

 et d'une zone réactionnelle à flux descendant dans
 laquelle le mélange solide gaz issu de la chambre de mélange se déverse par un orifice intermédiaire de section S<sub>3</sub> situé à la partie inférieure de ladite chambre,

et en ce que les rapports  $S_2/S_1$  et  $S_2/S_3$  possèdent des valeurs comprises entre 1,5 et 8 et, de préférence, comprises entre 2,5 et 6.

La zone de mise en contact conforme à l'invention permet de réaliser les objectifs précités. Sa géométrie est particulièrement applicable au temps court dans la mesure où elle permet une vaporisation complète et rapide de la charge.

Elle autorise en effet un mélange homogène au sein de la chambre de mélange. Il règne dans celle-ci un écoulement de type parfaitement agité, car les orifices supérieur et intermédiaire de section restreinte, constituent des cols permettant le reflux et la recirculation du catalyseur au sein de la chambre. De la sorte, et bien que l'écoulement soit descendant, le mélange est globalement comparable à celui réalisé dans la zone de mélange d'un réacteur à écoulement ascendant.

Selon une caractéristique de l'invention, le rapport  $S_1/S_3$  entre la section  $S_1$  de passage du catalyseur par l'orifice annulaire et la section  $S_3$  de l'orifice intermédiaire, est compris entre 0,8 et 1,25 et, de préférence, entre 0,9 et 1,1, afin de permettre un mélange optimal au sein de la chambre de mélange.

15

20

25

30

35

10

15

20

25

30

35

De manière avantageuse, les hydrocarbures sont injectés à contre-courant du flux descendant de particules de catalyseur, selon un angle par rapport à l'horizontale, compris entre 2° et 45°, et de préférence entre 5 et 35°. De la sorte, le mélange entre la charge et le catalyseur est optimisé, car cette direction d'injection permet à la charge de briser au mieux la masse de catalyseur descendante.

Selon une caractéristique supplémentaire de l'invention, la zone réactionnelle s'évase à partir de l'orifice intermédiaire selon un angle avec la verticale compris entre 1 et 20°, et de préférence 2 et 15°, jusqu'à atteindre sa section transversale maximale S<sub>4</sub>.

Cet évasement permet ainsi de transformer progressivement l'écoulement parfaitement agité, régnant au sein de la chambre de mélange, en un écoulement de type piston dans la zone réactionnelle. Etant donné qu'un tel écoulement est particulièrement favorable à la sélectivité des réactions de craquage, le procédé de l'invention allie donc également les avantages propres au réacteurs à flux descendants habituels.

De manière avantageuse, le rapport  $S_4/S_3$  entre la section maximale  $S_4$  de la zone réactionnelle et la section  $S_3$  de l'orifice intermédiaire possède une valeur comprise entre 1,5 et 8 et, de préférence, comprise entre 2,5 et 6.

Selon une caractéristique supplémentaire de l'invention, le rapport  $S_2/S_4$  entre la section maximale  $S_2$  de la chambre de mélange et la section maximale  $S_4$  de la zone réactionnelle, est compris entre 0,8 et 1,25 et, de préférence, entre 0,9 et 1,1

L'invention concerne également un dispositif permettant la mise en oeuvre du procédé explicité ci-dessus.

A cet effet, la présente invention a pour objet un dispositif de craquage catalytique d'hydrocarbures, comprenant un réacteur de craquage à flux descendant, des moyens pour alimenter sous pression ledit réacteur avec une charge d'hydrocarbures et des particules d'un catalyseur de

10

20

25

craquage régénéré, un moyen de séparation des produits de la charge craquée et des particules de catalyseur désactivé, au moins un moyen de strippage par au moins un fluide des particules de catalyseur désactivé, au moins une unité de régénération dudit catalyseur par combustion de coke porté par le catalyseur, et des moyens de recyclage du catalyseur régénéré auxdits moyens d'alimentation,

ce dispositif étant caractérisé en ce qu'il comporte une zone de mise en contact spécifique entre les hydrocarbures et le catalyseur, constituée

- d'une chambre de mélange de section maximale  $S_2$ , mise en communication avec les moyens d'alimentation en catalyseur régénéré par un orifice supérieur définissant une section  $S_1$  de passage du catalyseur,
- 15 et d'une zone réactionnelle de section maximale  $S_4$  mise en communication avec la chambre de mélange par un orifice intermédiaire de section  $S_3$ ,

et en ce que les rapports  $S_2/S_1$  et  $S_2/S_3$  sont compris entre 1,5 et 8 et, de préférence, compris entre 2,5 et 6.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description qui va suivre d'un mode particulier de réalisation, en référence aux dessins annexés, dans lesquels:

- la figure l'est une vue schématique d'un ensemble de conversion conforme à l'invention;
- la figure 2 est une vue plus détaillée de la zone conforme à l'invention de mise en contact entre la charge et le catalyseur.

Le dispositif représenté comprend un réacteur tubulaire

1 à flux descendant, ou "downer", alimenté à sa partie
supérieure, à partir d'une enceinte 2, qui lui est coaxial,
en particules de catalyseur régénéré. Une vanne 3, destinée
à réguler le rapport de la masse de catalyseur à la masse de
charge à traiter dans le réacteur, est interposée entre le
réacteur l et l'enceinte 2. Au-dessous de cette vanne
débouche une ligne 4 d'alimentation du réacteur l avec la

10

15

20

25

30

35

charge d'hydrocarbures à traiter, préchauffée de façon connue en soi. Cette charge est pulvérisée en fines gouttelettes, par des injecteurs, au sommet de la zone de mise en contact 5, pour venir se mélanger aux particules de catalyseur, au contact desquelles se produit la réaction de craquage. La direction de l'injection de la charge, ainsi que la géométrie de la zone de contactage, seront détaillées ci-après. Les particules de catalyseur et la charge à traiter s'écoulent donc de haut en bas dans le réacteur l.

A la base de celui-ci, les particules de catalyseur usé se déversent dans une enceinte de strippage 6, munie à sa base d'un diffuseur 7, alimenté en vapeur d'eau par une ligne 8.

Egalement à la base du réacteur 1, au-dessus de l'enceinte 6, débouche une ligne 9, par laquelle les produits du craquage et les hydrocarbures provenant du strippage sont évacués vers une colonne de séparation 10. Avant de parvenir à cette colonne 10, les gaz évacués par la ligne 9 peuvent éventuellement être trempés par un hydrocarbure ou de la vapeur d'eau, introduit par une ligne 11 dans la ligne 9.

Les particules de catalyseur strippé sont évacuées par gravité de l'enceinte 6, par un conduit incliné 22, vers une colonne ascendante 12, dans laquelle ils sont acheminés vers le haut, vers un régénérateur 13, à l'aide d'un gaz vecteur, diffusé en 14 à la base de la colonne 12, à partir de la ligne 15.

La colonne 12 débouche dans le régénérateur 13 audessous d'un séparateur balistique 16, qui assure la
séparation des particules de catalyseur et du gaz vecteur.
Les particules de catalyseur sont alors régénérées, de façon
connue en soi, dans le régénérateur, par combustion du coke
qui s'est déposé à leur surface et des hydrocarbures
restants, à l'aide d'un courant d'air ou d'oxygène amené par
la ligne 17 au diffuseur 18.

10

15

20

25

30

35

Les particules de catalyseur régénéré sont évacuées par gravité par le conduit 19 en direction de l'enceinte 2, sans pertes thermiques.

A la partie supérieure du régénérateur 13, les gaz provenant de la combustion sont évacués vers des cyclones 23, qui séparent les fines, recyclées par le conduit 20 vers le régénérateur, et les gaz, évacués par la ligne 21.

La figure 2 représente de manière plus précise la zone de mise en contact 5 objet de l'invention.

La zone de mise en contact 5 est formée d'une chambre de mélange 24 et d'une zone réactionnelle 25 disposée immédiatement au-dessous de cette dernière.

La chambre de mélange 24 est alimentée à sa partie supérieure en catalyseur régénéré chaud par le conduit cylindrique 26, de section  $S_{\rm c}$ , qui se trouve en communication avec l'enceinte 2 décrite à la figure 1 (mais non représentée à la figure 2). Une pièce d'encombrement 28, connue en soi, est disposée à l'extrémité inférieure du conduit 26, définissant de la sorte un orifice annulaire supérieur 30 de la chambre de mélange 24, par lequel le catalyseur se déverse dans celle-ci. Cet orifice 30 délimite ainsi une section  $S_1$  de passage du catalyseur, qui est inférieure à la section  $S_{\rm c}$  du conduit 26.

La chambre de mélange 24 s'évase à partir de son orifice supérieur 30 suivant une portion tronconique 32 d'angle au sommet A, jusqu'à atteindre sa section transversale maximale  $S_2$ . L'angle A, par exemple égal à 40°, peut être compris entre 10 et 60°, alors que la section  $S_2$  est par exemple égale à 5  $S_1$ , mais peut être comprise entre 1,5 et 8  $S_1$ .

La périphérie 34 de la chambre de mélange 24, au niveau de la section maximale de cette dernière, est pourvue d'une série d'injecteurs 36, permettant d'injecter la charge après atomisation de celle-ci à l'extérieur du dispositif.

Les injecteurs 36 sont orientés de manière à diriger les goutelettes de charge à contre-courant du flux descendant de particules de catalyseur, selon un angle B par rapport à

. 5

10

15

20

25

30

35

l'horizontale égal par exemple à 15°, mais qui peut être compris entre 2° et 45°. Le nombre d'injecteurs sera tel que l'ensemble du catalyseur descendant puisse être atteint par les goutelettes de la charge.

La chambre de mélange 24 se rétrécit alors à partir de sa section maximale  $S_2$  selon une portion tronconique 38, jusqu'à atteindre son extrémité inférieure de section transversale  $S_3$ . La portion tronconique 38 présente un angle au sommet C, qui est par exemple égal à 30°, mais peut être compris entre 10 et 50°, alors que la section  $S_3$  est par exemple égale à  $S_2$  / 4, mais peut être comprise entre 2  $S_2$  / 3 et  $S_2$  / 8.

Cette chambre de mélange, qui est constituée de deux portions de cône 32, 38 s'élargissant puis se rétrécissant, est conformée de sorte qu'il y règne un écoulement de type parfaitement agité, permettant le reflux et la recirculation de catalyseur nécessaires à un bon mélange de ce dernier avec la charge vaporisée.

En aval de la chambre de mélange 24, dans la direction d'écoulement de la charge, s'étend la zone réactionnelle 25, qui est en communication avec la chambre de mélange par l'extrémité inférieure de celle-ci, qui constitue un orifice intermédiaire 40 de section S<sub>3</sub>.

La zone réactionnelle 25 s'évase à partir de l'orifice intermédiaire selon une portion tronconique 42 d'angle au sommet D, jusqu'à atteindre sa section transversale maximale  $S_4$ . L'angle D est par exemple égal à 6°, mais peut être compris entre 1 et 15°, alors que la section  $S_4$  est par exemple égale à 5  $S_3$ , mais peut être comprise entre 1,5 et 8  $S_3$ .

Cet évasement permet une modification progressive de la nature de l'écoulement du mélange charge-catalyseur. En effet, l'écoulement agité au sein de la chambre de mélange, se transforme par ce biais en un écoulement de type piston dans la zone réactionnelle, qui est parfaitement adapté pour assurer une bonne sélectivité des réactions de craquage qui s'y produisent.

En aval de cette portion tronconique 42, dans la direction d'écoulement de la charge, la zone réactionnelle est constituée par un prolongement cylindrique 44 et possède une section sensiblement constante, voisine de  $S_4$ , de manière à conserver au mieux l'écoulement de type piston qui a été établi lors du passage de la charge dans la section tronconique 42.

La présente description fait uniquement référence aux rapports dimensionnels existant entre les différentes parties de la zone de mise en contact objet de l'invention. L'homme de l'art dimensionnera l'ensemble de cette zone en fonction des débits respectifs de charge et de catalyseur et du temps de séjour adéquat de la charge dans la chambre de mélange et dans la zone réactionnelle.

La section  $S_1$  de passage du catalyseur par l'orifice supérieur 30, et la section  $S_3$  de l'orifice intermédiaire 40 sont par exemple égales à 65 cm², mais peuvent être comprises entre 10 et 500 cm².

La section  $S_2$  maximale de la chambre de mélange 24, et la section  $S_4$  maximale de la zone réactionnelle 25 sont par exemple égales à 300 cm<sup>2</sup>, mais peuvent être comprises entre 30 et 2000 cm<sup>2</sup>.

La présente description fait référence à une zone de mise en contact qui est constituée d'une série de surfaces de révolution, à savoir des portions cylindriques ou tronconiques dont la section transversale est circulaire. Néanmoins, la présente invention vise également toute zone de mise en contact pour laquelle il existe certains rapports entre les sections de ses éléments constitutifs, que ces sections soient de forme polygonale, ovoïde ou de forme quelconque.

En outre, la zone de contact conforme à l'invention trouve son application à tout dispositif de craquage catalytique dont le réacteur est à flux descendant de

5

10

15

20

25

30

35

charge, quels que soient en particulier les moyens de strippage et de régénération du catalyseur désactivé.

L'exemple ci-après, qui n'a pas de caractère limitatif, est destiné à illustrer la mise en oeuvre de l'invention et les avantages de celle-ci.

#### EXEMPLE

Une charge pétrolière présente les propriétés suivantes:

- densité à 15°C : 0,925,
- point 50% de distillation : 470°C,
- 10 viscosité à 100°C : 12,5. 10-6 m<sup>2</sup>/s (12,5 cst),
  - résidu de carbone Conradson : 1,7% en poids,
    - teneur en nickel : 0,1 ppm en poids,
    - teneur en azote : 390 ppm en poids,
    - teneur en vanadium : 1 ppm en poids.
- On introduit cette charge dans un craqueur catalytique à écoulement ascendant dans les conditions opératoires suivantes:
  - catalyseur : de type zéolithique commercialisé par Akzo,
  - rapport massique catalyseur / charge : 5,
- 20 température de réaction : 520°C,
  - nombre d'injecteurs : 8,
  - temps de séjour dans la zone réactionnelle : 2 secondes.

On introduit ensuite cette même charge dans un craqueur catalytique descendant pourvu d'une zone de contactage conforme à l'invention, selon les conditions opératoires suivantes:

- catalyseur : de type zéolithique commercialisé par Akzo,
- rapport massique catalyseur / charge: 8,

- température de réaction : 545°C,
- nombre d'injecteurs : 8,
- temps de séjour dans la zone réactionnelle : 350 ms.

Les rendements obtenus lors de ces deux opérations de craquages, sont consignés dans le tableau comparatif suivant:

### Rendement en % en poids

		Craqueur	Craqueur selon		
10		lassique	l'invention		
10	•				
	Hydrogène, méthane et éthane	3,2	2,3		
	Paraffines en C <sub>3</sub>	1,0	1,2		
	Oléfines en C <sub>3</sub>	3,3	5,9		
		1,9	2,6		
	Paraffines en C <sub>4</sub>	•	7,8		
15	Oléfines en C <sub>4</sub>	4,7	•		
	C <sub>5</sub> -(point d'ébullition <160°C)	31,8	34,8		
	Essence (point d'ébullition 160-220	°C) 11,7	11,5		
	LCO* (point d'ébullition 220 - 360°C		17,2		
	Slurry (point d'ébullition > 360°C)		11,9		
20	Coke	4,4	4,8		
20	<ul><li>* "Light Cycle Oil" ou "Huiles légères de recyclage".</li></ul>				

L'exemple montre que l'utilisation du procédé de craquage catalytique conforme à l'invention permet :

- une réduction très significative de la production de gaz 25 secs (environ -30%);
  - une augmentation du rendement en GPL (gaz de pétrole liquéfié) et en essence totale ;
- une augmentation de la conversion en général, puisque le pourcentage de la fraction bouillant au-dessous de 360°C
   passe de 57,7% pour le procédé de l'art antérieur, à 66,1% pour le procédé conforme à l'invention.

10

15

En outre, la qualité de l'essence produite est améliorée puisque l'on note, par rapport à l'art antérieur, une augmentation de l'indice d'octane:

- de 6 points pour le RON ("Research Octane Number" ou "Indice d'octane recherche") de l'essence lourde (fraction bouillant entre 160 et 220°C)
- de 4 points pour le MON ("Motor Octane Number" ou "Indice d'octane moteur") de l'essence lourde
- de 2 points pour le RON de l'essence légère (fraction bouillant entre 0 et 160°C)
- de 1 point pour le MON de l'essence légère

Le procédé conforme à l'invention permet donc d'augmenter la sélectivité du craquage en autorisant un rapport massique catalyseur/charge plus élevé que dans l'art antérieur (et donc un plus faible  $\Delta$ coke, c'est-à-dire une plus faible différence entre les quantités de coke présentes sur le catalyseur à l'entrée de la zone de régénération et à la sortie de celle-ci).

Le procédé conforme à l'invention permet également, lorsque 20 l'on vise une conversion donnée, de traiter des charges plus difficiles, en particulier plus denses et dont le pourcentage de résidu de carbone Conradson est plus élevé.

10

15

### REVENDICATIONS

- 1. Procédé de craquage catalytique d'hydrocarbures, comprenant une phase de mise en contact des hydrocarbures et des particules d'un catalyseur, une phase de réaction de craquage en lit descendant, une phase de séparation du catalyseur désactivé et des hydrocarbures effluents, au moins une phase de strippage du catalyseur désactivé, puis une phase de régénération dudit catalyseur dans des conditions de combustion du coke porté par le catalyseur et, enfin, une phase de recyclage du catalyseur régénéré dans la zone d'alimentation,
- ce procédé étant caractérisé en ce qu'une partie substantielle des hydrocarbures est pulvérisée et mise en contact avec le catalyseur dans une zone de mise en contact spécifique, qui est constituée
- d'une chambre de mélange de section maximale  $S_2$ , alimentée à sa partie supérieure en catalyseur régénéré chaud par un orifice supérieur définissant une section de passage du catalyseur  $S_1$ ,
- et d'une zone réactionnelle à flux descendant dans laquelle le mélange solide gaz issu de la chambre de mélange se déverse par un orifice intermédiaire de section  $S_3$  situé à la partie inférieure de ladite chambre, et en ce que les rapports  $S_2/S_1$  et  $S_2/S_3$  possèdent des
- et en ce que les lapportes 52,51 55 -2.51 25 27.51 27.51
  - 2. Procédé de craquage suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le rapport  $S_1/S_3$  entre la section  $S_1$  de passage du catalyseur par l'orifice annulaire et la section  $S_3$  de l'orifice intermédiaire, est compris entre 0,8 et 1,25 et, de préférence, entre 0,9 et 1,1
  - 3. Procédé de craquage suivant la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que les hydrocarbures sont injectés à contre-courant du flux descendant de particules de catalyseur, selon un angle par rapport à l'horizontale, compris entre 2° et 45° et, de préférence, entre 5 et 35°.

30

35

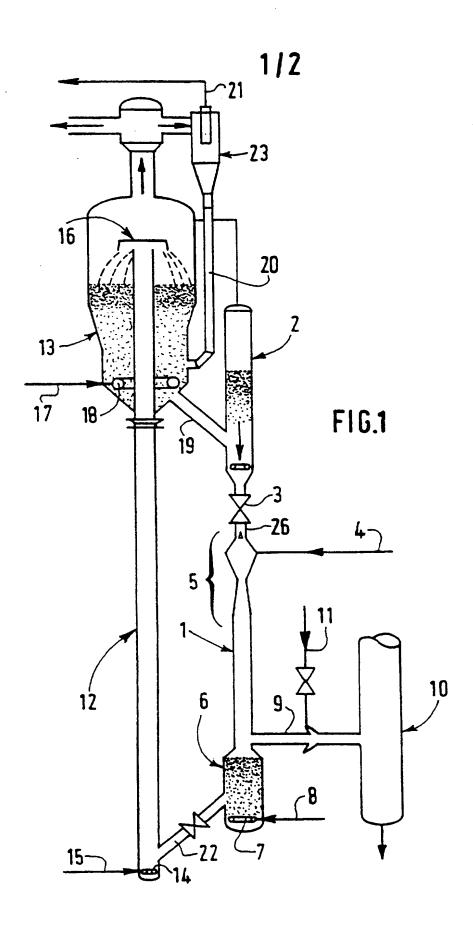
35

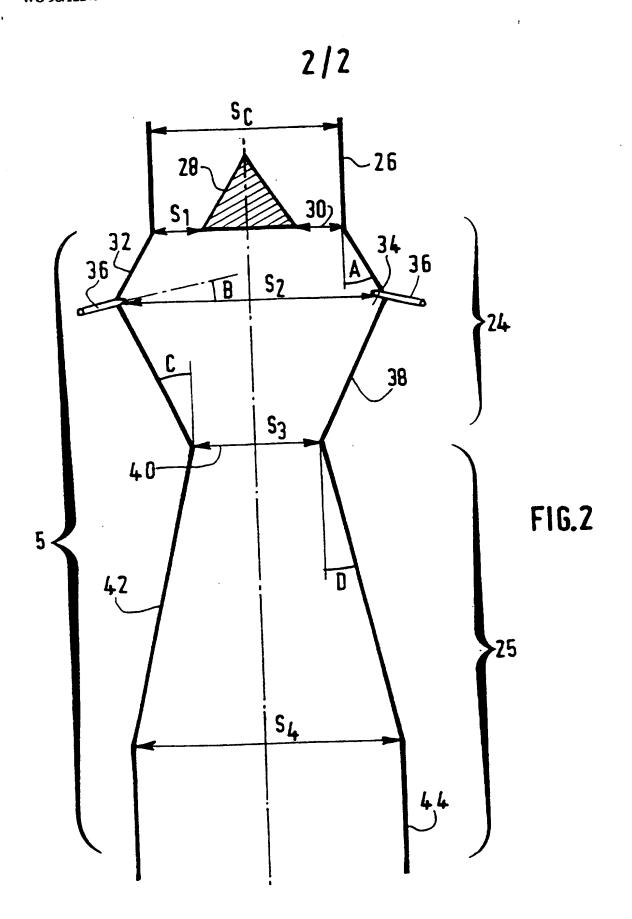
- 4. Procédé de craquage suivant l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la zone réactionnelle s'évase à partir de l'orifice intermédiaire selon un angle avec la verticale compris entre 1 et 20° et, de préférence, entre 2 et 15°, jusqu'à atteindre sa section transversale maximale S4.
- 5. Procédé de craquage suivant la revendication 4, caractérisé en ce que le rapport  $S_4/S_3$  possède une valeur comprise entre 1,5 et 8.
- 6. Procédé de craquage suivant la revendication 4 ou 5, caractérisé en ce que le rapport  $S_2/S_4$  entre la section maximale  $S_2$  de la chambre de mélange et la section maximale  $S_4$  de la zone réactionnelle est compris entre 0,8 et 1,25 et, de préférence, entre 0,9 et 1,1
- 7. Dispositif de craquage catalytique d'hydrocarbures, comprenant un réacteur de craquage à flux descendant, des moyens pour alimenter sous pression ledit réacteur avec une charge d'hydrocarbures et des particules d'un catalyseur de craquage régénéré, un moyen de séparation des produits de la charge craquée et des particules de catalyseur désactivé, au moins un moyen de strippage par au moins un fluide des particules de catalyseur désactivé, au moins une unité de régénération dudit catalyseur par combustion du coke porté par le catalyseur, et des moyens de recyclage du catalyseur régénéré auxdits moyens d'alimentation,
  - ce dispositif étant caractérisé en ce qu'il comporte une zone de mise en contact spécifique entre les hydrocarbures et le catalyseur, constituée
- d'une chambre de mélange de section maximale S<sub>2</sub>, mise en communication avec les moyens d'alimentation en catalyseur régénéré par un orifice supérieur définissant une section de passage du catalyseur S<sub>1</sub>,
  - et d'une zone réactionnelle de section maximale  $S_4$  mise en communication avec la chambre de mélange par un orifice intermédiaire de section  $S_3$ ,

10

et en ce que les rapports  $S_2/S_1$  et  $S_2/S_3$  sont compris entre 1,5 et 8 et, de préférence, compris entre 2,5 et 6.

- 8. Dispositif selon la revendication 7, caractérisé en ce que la section  $S_1$  de passage du catalyseur par l'orifice supérieur (30) et la section  $S_3$  de l'orifice intermédiaire (40) sont comprises entre 10 et 500 cm<sup>2</sup>.
- 9. Dispositif selon la revendication 7 ou 8, caractérisé en ce que la section  $S_2$  maximale de la chambre de mélange (24) et la section  $S_4$  maximale de la zone réactionnelle (25) sont comprises entre 30 et 2000 cm<sup>2</sup>.





... .... ~.~----

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/FR 97/01627

			- · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		
A. CLASS IPC 6	C10G11/18				
	to International Patent Classification (IPC) or to both national class	inication and IPC			
	SEARCHED				
IPC 6	focumentation searched (classification system followed by classific ${\tt C10G}$	cation symbols)			
Documenta	ation searched other than minimum documentation to the extent the	at such documents are included in the fields s	searched		
Electronic	data base consulted during the international search (name of data	base and, where practical, search terms use	o)		
C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category '	Citation of document, with indication, where appropriate, of the	relevant passages	Relevant to claim No.		
Α	EP 0 209 442 A (TOTAL) 21 Janua see column 4, line 28 - line 38	ary 1987 3; figure 2	1-9		
Α	EP 0 344 032 A (IFP) 29 Novembersee figure 8	1-9			
Α	EP 0 315 179 A (BARTHOLIC) 10 M				
Α	EP 0 663 434 A (TOTAL) 19 July				
Α	EP 0 479 645 A (IFP) 8 April 19				
Fun	ther documents are listed in the continuation of box C	Patent family members are liste	d in annex.		
"A" document delining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  "E" earlier document but published on or after the international filting date  "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		or priority date and not in conflict wincited to understand the principle or invention.  "X" document of particular relevance; the cannot be considered novel or carrinvolve an inventive step when the "Y" document of particular relevance; the cannot be considered to involve an document is combined with one or ments, such combination being obv	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention.  "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone.  "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled.		
later	nent published prior to the international filing date but than the priority date claimed actual completion of theinternational search	in the art. "&" document member of the same pate	nt family		
	20 November 1997	Date of mailing of the international s	earch report		
	mailing address of the ISA	28/11/1997 Authonzed officer			
	European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL – 2280 HV Ristwijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Michiels, P			

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

PCT/FR 97/01:627

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 209442 A	21-01-87	FR 2585030 A	23-01-87
		CN 1009940 B	10-10-90
		JP 1787115 C JP 4073471 B	10-09-93
			20-11-92
		JP 62004784 A JP 2010750 C	10-01-87
		JP 7023475 B	02-02-96
		JP 62295992 A	15-03-95
		US 4883583 A	23-12-87 28-11-89
			20-11-89
EP 344032 A	29-11-89	FR 2631857 A	01-12-89
		CA 1337340 A	17-10-95
		JP 2063547 A	02-03-90
EP 315179 A	10-05-89	US 4985136 A	15-01-91
		CA 1305090 A	14-07-92
		DE 3865629 A	21-11-91
		JP 1198688 A	10-08-89
		JP 2590009 B	12-03-97
EP 663434 A	19-07-95	FR 2715163 A	21-07-95
		CA 2140418 A	19-07-95
		CN 1111274 A	08-11-95
		JP 8034980 A	06-02-96
		US 5660716 A	26-08-97
		ZA 9500399 A	26-09-95
EP 479645 A	08-04-92	FR 2667609 A	10-04-92
	·	CA 2052520 A	04-04-92
		DE 69100996 D	24-02-94
		DE 69100996 T	05-05-94
		ES 2050516 T	16-05-94
		JP 4261494 A	17-09-92
		US 5449496 A	12-09-95
		US 53445 <b>5</b> 4 A	06-09-94
		ZA 9107877 A	02-04-93

		•	